

DOCKET NO.: 264508US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Thomas HEIDENFELDER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08109

INTERNATIONAL FILING DATE: July 24, 2003

FOR: USE OF DIKETOPIPERAZINE DERIVATIVES AS PHOTOSTABLE UV FILTERS  
IN COSMETIC AND PHARMACEUTICAL PREPARATIONS**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 38 144.5	15 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08109. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10 9 FEB 2005



REÇU 13 OCT. 2003

OMPI PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 38 144.5

**Anmeldetag:** 15. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verwendung von Diketopiperazin-Derivaten als  
photostabile UV-Filter in kosmetischen und  
pharmazeutischen Zubereitungen

**IPC:** A 61 K 7/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

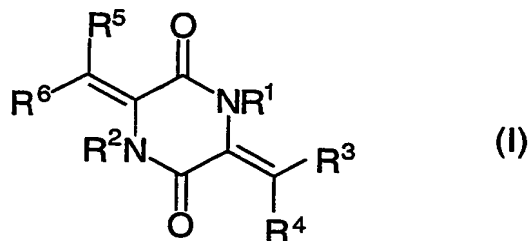
München, den 27. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verwendung von Diketopiperazinen der allgemeinen Formel I,



wobei

15  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl bedeuten und

20  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder einen Arylrest bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest Aryl sein sollte,

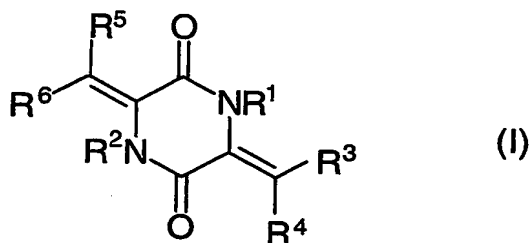
25 als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

- 30 2. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

- 35 3. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1 oder 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

2

4. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I



enthalten, in der die Variablen die Bedeutung definiert gemäß Anspruch 1 haben.

Verwendung von Diketopiperazin-Derivaten als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Diketopiperazin-Derivaten als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.

Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluss auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, dass auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeicher- vermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebs- häufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, dass offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer

möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl

5 weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

10 Eine weitere Anforderung, die Lichtschutzmittel erfüllen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

15 In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PARSOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu  
20 kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht

25 beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

30

Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

35

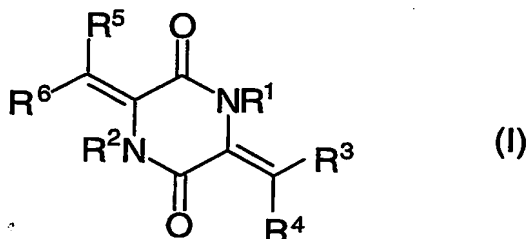
Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 und EP-A-0 416 837 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, dass einerseits keine freie Kombination von UV-A- und  
40 UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und dass Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische  
45 und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe

## 3

Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 5 Diketopiperazinen der allgemeinen Formel I,



15 wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeuten und

20 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder einen Arylrest bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest Aryl sein sollte,

25

als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im

30 UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

Bevorzugt werden solche Verbindungen eingesetzt, bei denen die Gruppe R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup> gleich der Gruppe R<sup>5</sup>/R<sup>6</sup> ist und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

35

Als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 40 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 45 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl,

1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl genannt.

- Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Benzyl, Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können.
- Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl, Cyano-phenyl und Naphthyl.

Als Alkoxyreste kommen solche mit 1 bis 4 C-Atomen in Betracht.

- Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-	Ethoxy-
Isopropoxy-	n-Propoxy-
1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
3-Methylbutoxy-	2-Methylpropoxy-
2,2-Dimethylpropoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
1-Methyl-1-ethylpropoxy-	

- Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

- Beispiele für Verbindungen der Formel I können die nachfolgend aufgeführten Verbindungen sein:

- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(2,6-dichlorobenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-3-(4-Acetoxybenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-nitrobenzyliden)-2,5-piperazindion,
- 3,6-Dibenzyliden-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(3-nitrobenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(2-nitrobenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-ethoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-cyanobenzyliden)-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-3-(4-Aminobenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-3-(3-Acetoxybenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-3-(2-Acetoxybenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,
- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(3-hydroxybenzyliden)-2,5-piperazindion,



- (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2-Acetamidobenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2-Aminobenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetoxyethylbenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,  
5 dion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidomethylbenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3,6-Dibenzyliden-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-butoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
10 (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-tert.-butylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-isopropoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(2,4-difluorobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
15 dion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(2-bromobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-methylthiomethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(3-thioacetoxymethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
20 piperazindion,  
3-((3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylbenzoessäuremethylester,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(3-mercaptomethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
25 (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-tert.-butoxycarbonylaminoethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-(3-N,N-dimethylaminopropoxy)-benzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-thioacetoxymethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
30 piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(2-chloro-4-hydroxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(3,4-dimethoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
35 4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylphenoxyessigsäuremethylester,  
4-(4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylbenzylcarbamoyl]butansäuremethylester,  
4-(4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylbenzylcarbamoyl]pentansäuremethylester,  
40 5-[4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylphenoxy]pentansäuremethylester,  
5-[4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylphenoxy]pentansäure,  
45 (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-(2-N,N-dimethylaminoethoxy)benzyliden)-2,5-piperazindion-hydrochlorid,

- (3Z,6Z)-6-Benzyliden-3-(4-(2-N,N-dimethylaminoethoxy)benzyliden)-2,5-piperazindion,  
4-[(3Z,6Z)-6-Benzyliden-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylphenoxyessigsäure,
- 5 (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-(4-Methoxybenzyliden)-3-(2-nitrobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2,6-Dichlorobenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-
- 10 piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Hydroxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetoxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,
- 15 (3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-N-methylacetamidbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-methylsulfonylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Butoxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-
- 20 piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Isopropoxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-tert.-butylbenzyliden)-2,5-piperazindion,
- 25 (3Z,6Z)-3-(2-Bromobenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-tert.-butoxycarbonylamino-methylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-methylthiomethylbenzyl-
- 30 iden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-methylsulfonylmethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(3-thioacetoxymethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,
- 35 (3Z,6Z)-3-(4-Aminomethylbenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2,4-Difluorobenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(2-trifluoromethylbenzyl-
- 40 iden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2,4-Dimethoxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
4-[(3Z,6Z)-6-(4-Methoxybenzyliden)-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-methylbenzamid,
- 45 (3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-trimethylacetoxymethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,

- (3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(4-methoxycarbonylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(2-Chloro-4-hydroxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
5 (3Z,6Z)-3-(4-Acetoxyacetylaminobenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
4-[(3Z,6Z)-6-(4-Methoxybenzyliden)-2,5-dioxopiperazin-3-yliden)-  
10 methylbenzylcarbonyl)butansäuremethylester,  
(3Z,6Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-6-(2-naphthylmethylen)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Hydroxyacetylaminobenzyliden)-6-(4-methoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
15 (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-benzyliden-2,5-piperazindion  
(3Z,6Z)-3,6-Di-(3-Nitrobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(2,6-dichlorobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-chlorobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
20 (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-acetoxymethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(2-fluorobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
25 (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-fluoromethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-(Benzyliden)-3-(2,4-difluorobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-6-(4-Acetamidobenzyliden)-3-(2-trifluoromethylbenzyliden)-2,5-piperazindion,  
30 (3Z,6Z)-6-(4-Acetamidobenzyliden)-3-(2-bromobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-trimethylacetoxybenzyliden)-2,5-piperazindion,  
35 (3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-dimethylaminobenzyliden)-2,5-piperazindion,  
(3Z,6Z)-3-(4-Acetamidobenzyliden)-6-(4-tert.-butoxycarbonylamino-methylbenzyliden)-2,5-piperazindion.
- 40 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I sind aus dem Stand der Technik bekannt (DE 39 18 178) und können beispielsweise gemäß den in EP 655 060 aufgeführten Synthesewegen hergestellt werden oder gemäß J. Prakt. Chemie 1966, 32, 158-166 oder J. Heterocyclic. Chem. 1988, 25, 591-597.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder  
5 mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Ver-  
10 bindungen eingesetzt werden.

Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch  
15 Zubereitungen allein auf wässriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

20 Als Emulsionen kommen u.a. auch O/W-Makroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen oder O/W/O-Emulsionen mit in dispergierter Form vorliegenden Diketopiperazinen der Formel I in Frage, wobei die Emulsionen durch Phaseninversionstechnologie, gemäß DE-A-197 26 121 erhältlich sind.

25 Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienen-  
30 wachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren  
40 Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polycrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise  
45 Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quater-

- niertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.
- 15 Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. So können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.
- 20 Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biliburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z.B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und

## 10

- Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoe-harzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferula-säure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butyl-hydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaret-säure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).
- 5 10 Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Ver-bindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.
- 15 Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Anti-oxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
- 20 Sofern Vitamin A und/oder dessen Derivate bzw. Carotinoide das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
- 25 Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyl-adipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyiso-buten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikro-kristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.
- 30 Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vor-zugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wässrige Anteil ("Aktiv-substanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in
- 35 an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.
- 40 Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaum-cremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wässrige Lotionen.

## 11

Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

5

Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm.

10 Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

15 Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

20

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoessäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl- 2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoessäurepolyethoxy- ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoessäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
14	3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
17	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
5 18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
20	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexyl-ester	6197-30-4
10 21	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
22	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoessäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
23	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
15 24	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
25	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
26	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
20 27	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
28	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
29	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
25 30	2,2'-Methylen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenol]	103597-45-1
31	2,2'-(1,4-Phylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-di-sulfonsäure, Na-Salz	180898-37-7
30 32	2,4-bis-[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	187393-00-6

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können vorteilhafterweise außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ), Mangans (z.B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z.B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$ .

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d.h. dass sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannter Weise, wie in



DE-A-33 14 742 beschrieben, mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen sind.

Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die  
5 erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der  
10 Haare verwendet werden.

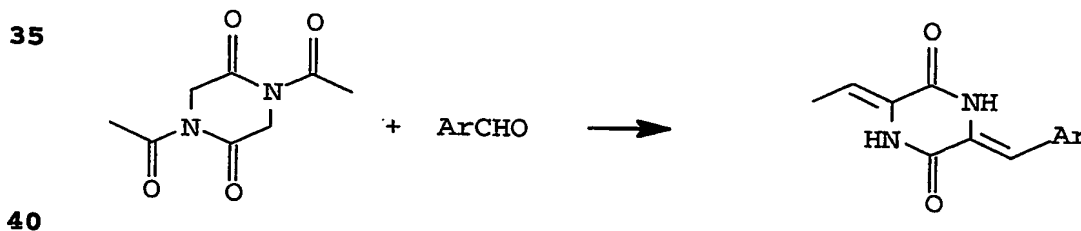
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus.  
15 Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten  
20 Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt  
25 werden.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung und Verwendung der Diketopiperazine näher erläutert.

### 30 Beispiele:

#### Beispiel 1: Synthese der Diketopiperazine



Die Herstellung der Verbindungen a-c erfolgte analog der in EP 65 5 060 beschriebenen Synthese. Die Piperazine wurden aus der Umsetzung von 1,4-Diacetyl-2,5-piperazindion mit entsprechenden  
45 Benzaldehyden in Gegenwart von Triethylamin erhalten.

Tabelle 1

	Ar	$\lambda_{\max}$	$E^1_1$
5 a	Ph	332	1106
b	p-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	354	554
c	p-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	334	736

10 Beispiel 2: Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photo-  
stabilität (Suntest)

Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Licht-  
schutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipette (20  $\mu$ l) auf die  
Auffräsung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesen-  
15 heit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der  
aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der  
Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung  
eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung  
werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und  
20 die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden  
während des Bestrahleins durch eine Wasserkühlung, die sich am  
Boden des Suntestgerätes befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur  
innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung  
40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit  
25 Ethanol in einen dunklen 50 ml Messkolben gewaschen und mit  
dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf  
Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur  
abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol  
abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

30

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für  
kosmetische Zwecke

Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf  
35 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als  
Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren  
eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C  
abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem  
Rühren auf 25°C abgekühlt.

40

45

15

Zubereitungen

Beispiel 3: Zusammensetzung für die Lippenpflege

## 5 Massengehalt

(Gew.-%)

	ad 100	Eucerinum anhydricum
	10,00	Glycerin
10	10,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	5,00	Verbindung (a) der Tabelle 1
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	5,00	Zink Oxid
	4,00	Castoröl
15	4,00	Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
	3,00	Glyceryl Stearat SE
	2,00	Bienenwachs
	2,00	Microkristallines Wachs
	2,00	Quaternium-18 Bentonit
20	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 4: Zusammensetzung für die Lippenpflege

## Massengehalt

25 (Gew.-%)

	ad 100	Eucerinum anhydricum
	10,00	Glycerin
	10,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
30	5,00	Verbindung (b) der Tabelle 1
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	5,00	Zink Oxid
	4,00	Castoröl
	4,00	Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
35	3,00	Glyceryl Stearat SE
	2,00	Bienenwachs
	2,00	Microkristallines Wachs
	2,00	Quaternium-18 Bentonit
	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

40

45

## 16

Beispiel 5: Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt

(Gew.-%)

5

	ad 100	Wasser
	10,00	Octyl Methoxycinnamat
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	6,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
10	5,00	Verbindung (a) der Tabelle 1
	5,00	Mineral Öl
	5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
	5,00	Propylen Glycol
	3,00	Jojoba Öl
15	3,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	Dimethicon
	0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
	0,50	Tocopheryl Acetat
20	0,50	Phenoxyethanol
	0,20	EDTA

Beispiel 6: Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

25 Massengehalt

(Gew.-%)

	ad 100	Wasser
	10,00	Octyl Methoxycinnamat
30	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	6,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	5,00	Verbindung (a) der Tabelle 1
	5,00	Mineral Öl
	5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
35	5,00	Propylen Glycol
	3,00	Jojoba Öl
	3,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	Dimethicon
40	0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,50	Phenoxyethanol
	0,20	EDTA

## 17

## Beispiel 7: Fettfreies Gel

Massengehalt  
(Gew.-%)

5

	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	7,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	5,00	Verbindung (b) der Tabelle 1
10	5,00	Glycerin
	5,00	PEG-25 PABA
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
	0,30	Imidazolidinyl Urea
15	0,25	Hydroxyethyl Cellulose
	0,25	Sodium Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Fragrance
	0,15	Sodium Propylparaben
20	0,10	Sodium Hydroxid

## Beispiel 8: Fettfreies Gel

Massengehalt

25 (Gew.-%)

	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	7,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
30	5,00	Verbindung (c) der Tabelle 1
	5,00	Glycerin
	5,00	PEG-25 PABA
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
35	0,30	Imidazolidinyl Urea
	0,25	Hydroxyethyl Cellulose
	0,25	Sodium Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Fragrance
40	0,15	Sodium Propylparaben
	0,10	Sodium Hydroxid

## 18

## Beispiel 9: Sonnencreme (LSF 20)

Massengehalt  
(Gew.-%)

5

	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	8,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
10	5,00	Verbindung (b) der Tabelle 1
	6,00	Mineral Öl
	5,00	Zink Oxid
	5,00	Isopropyl Palmitat
	0,30	Imidazolidinyl Urea
15	3,00	Jojoba Öl
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,60	Magnesium Stearat
	0,50	Tocopheryl Acetat
20	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Propylparaben

## Beispiel 10: Sonnencreme (LSF 20)

25

Massengehalt  
(Gew.-%)

	ad 100	Wasser
30	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	8,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Verbindung (a) der Tabelle 1
	6,00	Mineral Öl
35	5,00	Zink Oxid
	5,00	Isopropyl Palmitat
	0,30	Imidazolidinyl Urea
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
40	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,60	Magnesium Stearat
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
45	0,15	Propylparaben

## 19

## Beispiel 11: Sonnencreme wasserfest

## Massengehalt

(Gew.-%)

5

	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Propylene Glycol
10	4,00	Isopropyl Palmitat
	4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
	5,00	Verbindung (b) der Tabelle 1
	4,00	Glycerin
	3,00	Jojoba Öl
15	2,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,50	Dimethicon
	0,70	Magnesium Sulfat
20	0,50	Magnesium Stearat
	0,15	Fragrance

## Beispiel 12: Sonnencreme wasserfest

## 25 Massengehalt

(Gew.-%)

	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
30	5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Propylene Glycol
	4,00	Isopropyl Palmitat
	4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
	5,00	Verbindung (c) der Tabelle 1
35	4,00	Glycerin
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
40	1,50	Dimethicon
	0,70	Magnesium Sulfat
	0,50	Magnesium Stearat
	0,15	Fragrance

20

## Beispiel 13: Sonnenmilch (LSF 6)

## Massengehalt

(Gew.-%)

5

ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
10 3,50	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Verbindung (b) der Tabelle 1
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
15 0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
3,00	Glycerin
0,25	Methylparaben
20 0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol

## Beispiel 14: Sonnenmilch (LSF 6)

## 25 Massengehalt

(Gew.-%)

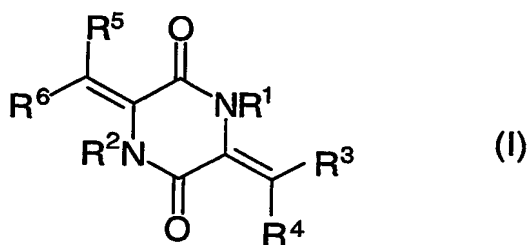
ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
30 6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Verbindung (c) der Tabelle 1
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
35 3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
40 3,00	Glycerin
0,25	Methylparaben
0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol



Verwendung von Diketopiperazin-Derivaten als photostabile  
UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen

## 5 Zusammenfassung

Verwendung von Diketopiperazin-Derivaten der allgemeinen  
Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung  
haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharma-  
zeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder  
20 menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen  
mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen  
bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**